

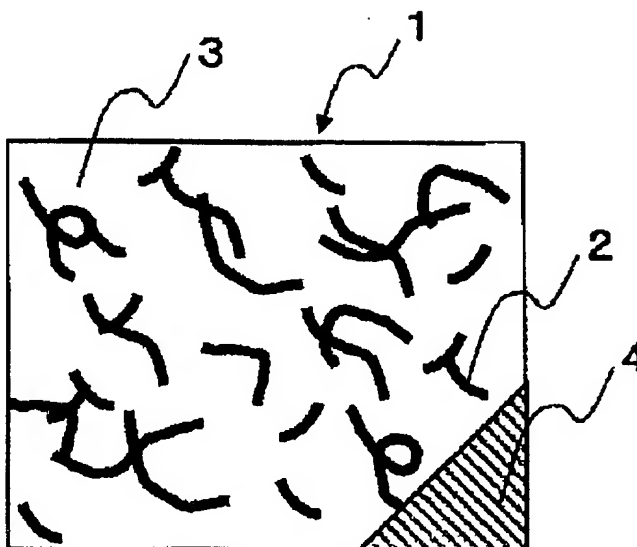
CARBON-CONTAINING RESIN COMPOSITION, MOLDING MATERIAL AND MOLDED PRODUCT

Patent number: JP2003012939
Publication date: 2003-01-15
Inventor: WADAHARA EISUKE; ISHIBASHI SOICHI; HONMA MASATO
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- **International:** C08L101/00; B29C45/00; C08J5/00; C08K3/00; C08K7/00; B29K9/06; B29K23/00; B29K31/00; B29K33/00; B29K55/00; B29K63/00; B29K67/00; B29K69/00; B29L24/00
- **European:**
Application number: JP20010202046 20010703
Priority number(s): JP20010202046 20010703

Report a data error here

Abstract of JP2003012939

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon-containing resin composition exhibiting excellence in mechanical characteristics and molding properties and, if required, combined with excellent electroconductivity, a molding material and a molded product composed thereof. **SOLUTION:** The carbon-containing resin composition comprises at least the following constituents [A], [B] and [C], where the constituent [A] is uniformly dispersed in the constituent [B] without substantially forming aggregate or entanglement, the amount of the constituents [A] and [C] being within 0.01-1.8 wt.% and within 0.1-55 wt.%, respectively, based on 100 wt.% of the composition, where the constituent [A] is a carbon nanotube having an average diameter of 1-45 nm and an average aspect ratio of at least 5, the constituent [B] is a resin, and the constituent [C] is a filler. The molding material and the molded product are obtained by processing and molding the carbon-containing resin composition.



BEST AVAILABLE COPY

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12939

(P2003-12939A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R 4 J 0 0 2
	C E Z		C E Z
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-202046 (P2001-202046)

(22) 出願日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 和田原 英輔

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 石橋 壮一

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 本間 雅登

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東
レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボン含有樹脂組成物、成形材料および成形体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、優れた力学的特性、成形性を有し、必要に応じ優れた導電性を兼ね備えたカーボン含有樹脂組成物、成形材料およびそれらからなる成形体を提供せんとするものである。

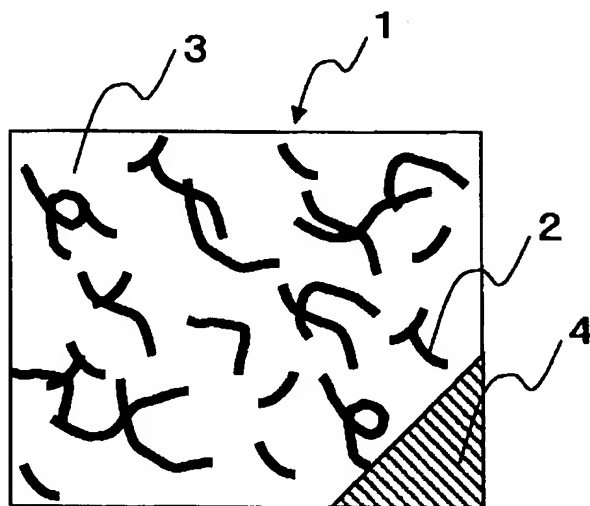
【解決手段】 少なくとも次の構成要素 [A]、[B]、[C] からなり、構成要素 [A] 同士が実質的に凝集体を形成せずに絡み合いなく構成要素 [B] 中に均一に分散しており、構成要素 [A] が組成物100重量%に対して0.01~1.8重量%の範囲内、構成要素 [C] が0.1~55重量%の範囲内であるカーボン含有樹脂組成物。

構成要素 [A] : 平均直径が1~45 nm、平均アスペクト比が5以上であるカーボンナノチューブ

構成要素 [B] : 樹脂

構成要素 [C] : 充填剤

また、本発明の成形材料、成形体は、かかるカーボン含有樹脂組成物を加工、成形して得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも次の構成要素[A]、[B]、[C]からなり、構成要素[A]同士が実質的に凝集体を形成せずに絡み合いなく構成要素[B]中に均一に分散しており、構成要素[A]が組成物100重量%に対して0.01~1.8重量%の範囲内、構成要素[C]が0.1~55重量%の範囲内であるカーボン含有樹脂組成物。

構成要素[A]：平均直径が1~45nm、平均アスペクト比が5以上であるカーボンナノチューブ

構成要素[B]：樹脂

構成要素[C]：充填剤

【請求項2】 前記樹脂組成物の任意の場所における1cm³中の構成要素[A]の重量が、0.008~2.1重量%の範囲内である請求項1に記載のカーボン含有樹脂組成物。

【請求項3】 構成要素[A]のカーボンナノチューブが、多層カーボンナノチューブである請求項1または2に記載のカーボン含有樹脂組成物。

【請求項4】 構成要素[B]が、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、シアネートエステル樹脂の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1~3のいずれかに記載のカーボン含有樹脂組成物。

【請求項5】 構成要素[B]が、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、液晶性樹脂およびフェノール系樹脂の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1~3のいずれかに記載のカーボン含有樹脂組成物。

【請求項6】 構成要素[C]が、炭素繊維、金属被覆炭素繊維、カーボン粉末、ガラス繊維、モンモリロナイトから選ばれる少なくとも1種である請求項1~5のいずれかに記載のカーボン含有樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載のカーボン含有樹脂組成物が、ペレットの形態を有している成形材料。

【請求項8】 ペレットが、長繊維ペレットである請求項7に記載の成形材料。

【請求項9】 請求項1~6のいずれかに記載のカーボン含有樹脂組成物または請求項7もしくは8に記載の成形材料のいずれかで構成されてなる成形体。

【請求項10】 成形体が、射出成形されたものである請求項9に記載の成形体。

【請求項11】 成形体が、5GPa以上の曲げ弾性率を有している請求項9または10に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた力学特性

(特に曲げ弾性率、衝撃強度)、成形性(成形時の流動性、成形の容易さなど)を有し、必要に応じ優れた導電性(特に均一性)をも兼ね備えることができるカーボン含有樹脂組成物、成形材料およびその成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、樹脂にカーボンブラック、炭素繊維等のカーボンを配合することによって、所望の導電性を有する樹脂組成物の提案が行われている。これに対して近年、成形体に優れた導電性(微細領域における均一性、異方性の少ない均一性)、力学特性、外観品位を付与するために、従来のカーボンブラックや炭素繊維に替わり、カーボンナノチューブを配合する試みが行われてきた。カーボンナノチューブを樹脂に配合する技術としては、例えば特許2641712号公報等が挙げられる。樹脂組成物中におけるカーボンナノチューブの形態としては、例えば特開平7-102112号公報、特許2862578号公報、特許3034027号公報等に挙げられるように、樹脂中にカーボンナノチューブが凝集体を形成、または絡み合った状態であるものが知られている。また、カーボン含有樹脂組成物に近い物理特性を有する材料として、層状珪酸塩の珪酸塩層が分子レベルで均一にポリアミド樹脂中に分散しているナノ・コンボジット樹脂が知られている(例えば特開2000-345029号公報など)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】カーボンナノチューブは非常に高価な材料であるため、その配合量の低減が切望されている。しかしながら、特開平7-102112号公報、特許2862578号公報、特許3034027号公報等のカーボンナノチューブが凝集体または絡み合いを形成した材料は、特にカーボンナノチューブの配合量を低減した場合において顕著な悪影響を及ぼし、例えば導電性の不均一性、力学的特性の低下、成形性(特に成形時の流動性)の低下等の問題が生じていた。すなわち、従来の方法では、優れた導電性、力学的特性を発現し、かつ成形時の流動性や成形の容易さなどの成形性を満足できるカーボン含有樹脂組成物、成形材料、成形体を得ることができないでいた。また、層状珪酸塩の珪酸塩層が分子レベルで均一にポリアミド樹脂中に分散しているナノ・コンボジット樹脂においても、曲げ弾性率等の物理特性は、十分満足できるものとは言えなかった。

【0004】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、優れた力学的特性(特に曲げ弾性率、衝撃強度)、成形性(成形時の流動性、成形の容易さなど)を有し、必要に応じ優れた導電性(特に均一性)を兼ね備えることができるカーボン含有樹脂組成物、成形材料およびその成形体を提供せんとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

【0006】すなわち、本発明のカーボン含有樹脂組成物は、少なくとも次の構成要素[A]、[B]、[C]からなり、構成要素[A]同士が実質的に凝集体を形成せずに絡み合いなく構成要素[B]中に均一に分散しており、構成要素[A]が組成物100重量%に対して0.01~1.8重量%の範囲内、構成要素[C]が0.1~55重量%の範囲内であることを特徴とする。
構成要素[A]：平均直径が1~45nm、平均アスペクト比が5以上であるカーボンナノチューブ

構成要素[B]：樹脂

構成要素[C]：充填剤

また、本発明の成形材料、成形体は、かかるカーボン含有樹脂組成物を加工、成形して得られることを特徴とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明のカーボン含有樹脂組成物は、少なくとも次の構成要素[A]、[B]、[C]からなり、構成要素[A]同士が実質的に凝集体を形成せずに絡み合いなく構成要素[B]中に均一に分散しており、構成要素[A]が組成物100重量%に対して0.01~1.8重量%の範囲内、構成要素[C]が0.1~55重量%の範囲内であるものである。

構成要素[A]：平均直径が1~45nm、アスペクト比が5以上であるカーボンナノチューブ

構成要素[B]：樹脂

構成要素[C]：充填剤

本発明の特徴の一つは、構成要素[A]同士が実質的に凝集体を形成せずに絡み合いなく構成要素[B]中に均一に分散していることにある。より具体的には、本発明の樹脂組成物の任意の場所における構成要素[A]の重量のバラツキが小さいことを言う。好ましくは、樹脂組成物の任意の場所における1cm³中の構成要素

[A]の重量が0.008~2.1重量%の範囲内であり、より好ましくは0.01~1.8重量%、特に好ましくは0.05~1.5重量%の範囲である。

【0009】本発明のカーボン含有樹脂組成物が更に導電性を発現するためには、構成要素[A]同士は絡み合わずに直接接触している、および/または極近傍(40nm以下、好ましくは20nm以下、より好ましくは10nm以下)に隣接していることが肝要であり、構成要素[A]同士が上記のような分散形態であることが好ましい。

【0010】本発明のカーボン含有樹脂組成物と従来のものとを図を用いて比較する。図1は本発明のカーボン含有樹脂組成物における構成要素[A]の分散形態の概念を表す一例の断面図である。また、図2は従来のカー

ボン含有樹脂組成物における構成要素[A]の分散形態の概念を表す一例の断面図である。また、図3は、本発明の実施例1における成形体中の構成要素[A]の分散形態を透過型電子顕微鏡にて観察した写真である。図1において、本発明の構成要素[A]2同士は、実質的に凝集体を形成せずに絡み合いなく、構成要素[B]3中に均一に分散している。一方、図2において、従来のカーボン含有樹脂組成物5における構成要素[A]2同士は、絡み合って凝集体を形成しており、構成要素[B]3中に均一に分散していない。

【0011】従来のカーボン含有樹脂組成物においては、構成要素[A]2同士が凝集体を成形するか、または絡み合った状態で分散している形態であったため、特に構成要素[A]2の配合量を低減すると、力学的特性や成形性(特に成形時の流動性)が低下し、かつ導電性の不均一等の問題が生じていた。

【0012】本発明では、構成要素[A]2が上述した均一な分散形態をとることにより、従来の技術では解決できなかったこれらの課題を解決できることを見いだしたものである。

【0013】本発明のカーボン含有樹脂組成物において、上記のような構成要素[A]の均一な分散形態を形成させる方法としては特に限定されず、例えば以下の(ア)~(ウ)のいずれかの方法にて製造でき、構成要素[B]の種類によって、適宜選択することができる。(ア)2軸押出機、ミキサー、ニーダー等の適切な混練条件にて構成要素[A]、[B]を直接混練する方法(特に熱可塑性樹脂に好適)。

(イ)構成要素[B]を溶媒等にて液状化し、液体中にて構成要素[A]を混合し、後に脱溶媒する方法(特に熱硬化性樹脂に好適)。

(ウ)構成要素[B]の前駆体に構成要素[A]を混合した後に、構成要素[B]の前駆体を硬化または重合し、構成要素[B]を形成する方法(熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂の何れにも好適)。

【0014】本発明に使用する構成要素[A]とは、平均直径が1~45nm、平均アスペクト比が5以上であるカーボンナノチューブである。より好ましい平均直径としては、5~35nm、更に好ましくは7~30nm、とりわけ9~25nmの範囲内であるのが好ましい。平均直径が1nm未満では、繊維として製造することが困難になる場合があるため好ましくない。一方、平均直径が45nmを超えると、所望の導電性を得ることができない場合があるため好ましくない。また、より好ましい平均アスペクト比は50以上、更に好ましくは100以上であると、その導電性付与効果が高いため好ましい。

【0015】本発明に使用する構成要素[A]のカーボンナノチューブは平均直径と平均アスペクト比が上記範囲であれば特に限定されないが、たとえば気相成長法、

アーク放電法、レーザー蒸発法などにより得られる単層ナノチューブや多層ナノチューブが好ましく使用でき、これらは、針状、コイル状、チューブ状の形態など任意の形態をとることができる。また、これらを2種類以上ブレンドしたものでもよい。構成要素[A]の製造方法は特に制限はないが、例えば特公表平2-503334号公報、特開平11-256430号公報などに開示されている方法などを挙げることができる。

【0016】構成要素[A]は、本発明のカーボン含有樹脂組成物100重量%に対して、0.01~1.8重量%の範囲内である必要がある。より好ましくは0.05~1.5重量%、更に好ましくは0.08~1重量%、とりわけ0.1~0.5重量%の範囲内であるのが好ましい。0.01重量%未満では、所望の力学的特性（特に曲げ弾性率、衝撃強度）を得られない場合があるため好ましくない。一方、1.8重量%を超えると、成形時の流動性に劣るだけでなく、構成要素[A]同士が実質的に凝集体を形成せずに絡み合いなく構成要素[B]中に均一に分散しにくく、本発明の効果が得られないことがあるため好ましくない。

【0017】本発明に使用する構成要素[B]は、樹脂である。樹脂であれば天然樹脂であっても合成樹脂であっても特に制限無く使用することができる。好ましくは、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の合成樹脂である。とくに、構成要素[B]が熱可塑性樹脂である場合は、得られた成形体の衝撃強度に優れ、かつ成形効率の高いプレス成形や射出成形が可能であるため好ましいものである。

【0018】本発明にかかる構成要素[B]として使用される熱硬化性樹脂としては特に限定されないが、例えば不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール（レゾール型）樹脂、ユリア・メラミン樹脂、熱硬化性ポリイミド等や、これらの共重合体、変性体、および、2種類以上ブレンドした樹脂などを使用することができる。好ましくは、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、シアネートエステル樹脂の中から選ばれる少なくとも1種である。また、更に耐衝撃性向上のために、上記熱硬化性樹脂にエラストマー、合成ゴムもしくは天然ゴム等の柔軟成分を添加した樹脂であってもよい。

【0019】本発明にかかる構成要素[B]として使用される熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリエステル等のポリエステルや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂の他、ポリオキシメチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリメチレンメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンスル

フィド、ポリフェニレンエーテル、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、フェノール（ノボラック型など）樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂、更にポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、ポリイソブレン系、フッ素系等の熱可塑エラストマー、これらの共重合体、変性体、およびこれらの樹脂を2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。また、更に耐衝撃性向上のために、上記熱可塑性樹脂にその他のエラストマー、合成ゴムもしくは天然ゴム等の柔軟成分を添加した樹脂であってもよい。好ましくは、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、液晶性樹脂およびフェノール系樹脂の中から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂である。より好ましくは、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂およびフェノール系樹脂の中から選ばれる少なくとも1種である。

【0020】ここで、スチレン系樹脂とは、スチレンおよび/またはその誘導体（総称して芳香族ビニル系単量体と称する場合がある）から生成した単位を含有する樹脂のことである。たとえば芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上を重合した重合体、芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上とそれと共重合可能な単量体の1種または2種以上を共重合した共重合体などが挙げられる。また、ゴム強化したスチレン系樹脂も好ましく用いられる。ゴム質重合体と芳香族ビニル系単量体との反応形態としては、芳香族ビニル系単量体を含有する

（共）重合体がゴム質重合体に一部グラフトした構造をとるものと、非グラフト構造をとるものと2種類の形態が挙げられ、好ましくはグラフトしたものが用いられる。

【0021】本発明において好ましいスチレン系樹脂としては、PS（ポリスチレン）、HIPS（高衝撃ポリスチレン）、AS樹脂、AES樹脂、ABS樹脂、MBS（メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレン共重合体）樹脂、ASA（アクリロニトリル/スチレン/アクリルゴム共重合体）樹脂などが挙げられ、なかでもPS、HIPS、AS樹脂、ABS樹脂、ASA樹脂が好ましく用いられる。

【0022】本発明にかかる構成要素[B]に使用されるポリカーボネート樹脂としては特に限定されないが、たとえば芳香族二価フェノール系化合物とホスゲンまたは炭酸ジエステルとを反応させることにより得られる粘度平均分子量が10000~1000000の範囲内の

芳香族ホモまたはコポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0023】本発明にかかる構成要素[B]に使用されるポリアミド樹脂としては特に限定されないが、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン9T、ナイロン66/6、ナイロン66/6T、ナイロン66/6I、ナイロン6/6T、ナイロン6/6T、ナイロン12/6T、ナイロン6T/6I、ナイロン66/6T/6I、ナイロン66/6/6T、ナイロン66/6/6I、ナイロン6T/M5T、ナイロンXD6、ポリメタキシリレンアジパミド、およびこれらの共重合体ないし混合物などを好ましく使用することができる。

【0024】本発明にかかる構成要素[B]に使用されるポリエステル樹脂としては特に限定されないが、例えばジカルボン酸とグリコールとの重縮合物、環状ラク톤の開環重合物、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とグリコールとの重縮合物などが挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート樹脂、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂等の共重合体や混合物を挙げることができる。

【0025】本発明のカーボン含有樹脂組成物に高い難燃性または高い成形性を付与する場合には、構成要素[B]の樹脂にフェノール系樹脂を配合するのが好ましい。かかるフェノール系樹脂とは、少なくともフェノール性水酸基を有する成分を単独もしくは共重合されたものを指し、例えば各種フェノール樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラック、オクチルフェノール、フェニルフェノール、ナフトールノボラック、フェノールアララルキル、ナフトールアララルキル、フェノールレゾールなど)や変性フェノール樹脂(アルキルベンゼン変性(特にキシレン変性)、カシュー変性、テルペン変性など)などを挙げることができる。特に好ましいフェノール系樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、フェノールアララルキル樹脂などが挙げられる。

【0026】本発明に使用する構成要素[C]とは、力学的特性(特に、曲げ弾性率、衝撃強度等)、熱的特性(例えば熱膨張率、熱伝導率など)、成形加工性(例えばスクリーへの嚙込、粘度、充填度、成形収縮、バ

リ、ヒケ、表面平滑性など)、比重、異方性などの制御や、コストの低減など、本発明のカーボン含有樹脂組成物に用途に応じた効果を付与するために配合される充填剤である。

【0027】構成要素[C]の含有量は、本発明のカーボン含有樹脂組成物100重量%に対して、0.1~55重量%の範囲内である必要がある。好ましくは1~35重量%、より好ましくは4~30重量%、とくに6~25重量%の範囲内であるのが好ましい。0.1重量%未満では、優れた力学的特性(特に曲げ弾性率、衝撃強度)を得られない場合があるため好ましくない。一方、55重量%を超えると、成形時の流動性に劣る場合があるため好ましくない。

【0028】構成要素[C]は、得られる成形体の力学的特性(特に曲げ弾性率、衝撃強度)の点から、構成要素[A]と同様に、構成要素[C]同士が実質的に凝集体を形成せずに絡み合いなく構成要素[B]中に均一に分散しているのが好ましい。更に構成要素[C]は、ナノオーダーで均一に分散していると、より一層優れた力学的特性(特に曲げ弾性率、衝撃強度)を発現できるため好ましい。

【0029】構成要素[C]の充填材としては、例えば、マイカ、タルク、カオリン、セリサイト、ベントナイト、ゾノトライト、セピオライト、スメクタイト、モンモリロナイト、ワラストナイト、シリカ、炭酸カルシウム、(金属被覆)炭素繊維、カーボン粉末、グラファイト粉末、(金属被覆)ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、ポリリン酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸亜カルシウム、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウムウイスカ等を使用できる。これらの充填材は単独でも、2種類以上ブレンドしたものでよい。これらの中でも、得られる成形体の力学的特性(特に曲げ弾性率、衝撃強度)の点から、本発明に使用する構成要素[C]は、炭素繊維、金属被覆炭素繊維、カーボン粉末、ガラス繊維、モンモリロナイトから選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

【0030】構成要素[C]の充填剤は、より優れた力学的特性等を付与するために、表面処理剤を予め付与することができる。ここで、表面処理剤は、その作業環境の面から水溶性であるのが好ましい。かかる表面処理剤としては、例えば、シラン系、アルミネート系、チタネート系等のカップリング剤、エポキシ系、ウレタン系、エーテル系、エステル系、アミド系、アクリル系、オレフィン系、ビニル系、スチレン系、シリコン系、フッ素系、シリコン系、フェノール系の樹脂、液晶性樹脂等が挙げられ、用いる構成要素[B]に応じて適宜選択するのが好ましい。

【0031】また、構成要素[C]の充填材がモンモリ

ロナイト等の層状充填剤である場合には、膨潤化剤により膨潤されていたり、有機化剤により有機化されているものが好ましい。ここで、膨潤化剤、有機化剤としては、イオン交換などにより充填材などを膨潤化または有機化し得るものなら特に制限はなく、具体的には ϵ -カプロラクタム、1,2-アミノドデカン酸、1,2-アミノラウリン酸、またこれらのアンモニウム塩やアルキルアンモニウム塩（ジメチルジアルキルアンモニウム等）などが挙げられる。特に構成要素[B]がポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアセタール樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂等の場合、構成要素[C]として膨潤化または有機化された充填剤（好ましくはモンモリロナイト、マイカ、サボナイト、ヘクトライト、セピオライト、クレー等の有機化珪酸塩）を配合すると、構成要素[C]のナノオーダーでの分散が可能となり、より少ない配合量で優れた力学的特性（特に曲げ弾性率）が得られるため好ましい。

【0032】本発明のカーボン含有樹脂組成物は、その目的に応じて、その他の成分として、導電性付与材、難燃剤、難燃助剤、顔料、染料、滑剤、離型剤、相溶化剤、分散剤、結晶核剤、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、発泡剤、抗菌剤、制振剤、防臭剤、摺動性改質剤、帯電防止剤等の任意の添加剤を、単独でも、2種類以上ブレンドしたものであってもよい。

【0033】次に、本発明の成形材料について説明する。本発明の成形材料は、前記カーボン含有樹脂組成物からなることを特徴とする。各構成要素については、上述の説明の通りである。

【0034】本発明のカーボン含有樹脂組成物または成形材料の成形方法は特に限定されず、例えば射出成形（射出圧縮成形、ガスアシスト射出成形、インサート成形等）、ブロー成形、真空成形、回転成形、押出成形、プレス成形、トランスファー成形（RTM成形、RIM成形、SCRIMP成形、RFI成形等）、オートクレーブ成形等の各種成形方法によって成形して、本発明の成形体を提供することができる。特に望ましい成形方法は、生産性の高い射出成形である。

【0035】本発明の成形材料の形態としては特に限定されないが、たとえばペレット、スタンパブルシート、プリプレグ、SMC、BMC等を使用することができる。とくに望ましい形態はペレットである。該ペレットは、通常、所望量の構成要素[A]、[B]、[C]を押出機中で熔融混練または含浸し、押出、ペレタイズすることによって得ることができる。

【0036】ここで、ペレットは長繊維ペレットであるのが好ましく、特に構成要素[C]として炭素繊維、ガラス繊維等を用いる場合、長繊維ペレットの形態であるのがより好ましい。長繊維ペレットを用いることで、成形体に優れた導電性、力学的特性を兼備させることがで

きる。かかる長繊維ペレットとは、特公昭63-37694号公報に示されるような、繊維がペレットの長手方向に、ほぼ平行に配列し、ペレット中の繊維長さが、ペレット長さと同一またはそれ以上であるものを指す。この場合、樹脂は繊維束中に含浸されていても、繊維束に被覆されていてもどちらでもよい。樹脂が被覆された長繊維ペレットを用いる場合、繊維束には被覆されたものと同じか、あるいは被覆された樹脂よりも低粘度（または低分子量）の樹脂が、予め含浸されているのが好ましい。

【0037】本発明の成形体は、優れた力学的特性を付与するため、曲げ弾性率が5 GPa以上であるのが好ましい。曲げ弾性率が5 GPa未満である場合、その用途が限定される場合がある。曲げ弾性率は、より好ましくは7 GPa以上、さらに好ましくは15 GPa以上、特に好ましくは20 GPa以上である。

【0038】本発明の成形体の用途としては特に限定されないが、たとえば優れた力学的特性（特に曲げ弾性率、衝撃強度）が求められる電子・電気機器用、OA機器用、精密機器用、輸送用機器用の部材、具体的にはハウジング、ケーシング、カバー、トレイ、外装部材等が好ましい例として挙げられる。特に優れた曲げ弾性率（軽量化を目的とする）の要求が高い携帯用の電子・電気機器、輸送機器のハウジングや外装部材等が、とりわけ好ましい例として挙げられる。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA（電子手帳などの携帯情報端末）、ビデオカメラ、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機、インバーター、輸送用機器等のハウジング、ケーシング、外装部材等である。

【0039】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。まず、成形体の評価項目および評価方法を下記する。

<曲げ弾性率> ASTM D 790（スパン間距離L/厚さD=16）に基づいて、曲げ弾性率を測定した（単位はGPa）。用いた試験片の板厚は6.4 mm（1/4インチ）厚で、水分率0.05%以下で試験に供した。なお、本測定では5サンプル測定し、それらの平均値を求めた。

<Izod衝撃強度> ASTM D 256に基づいたモールドノッチ有りIzod衝撃強度に基づいて測定した（単位はJ/m）。用いた試験片の板厚は3.2 mm（1/8インチ）厚で、水分率0.05%以下としてから試験に供した。なお、本測定では10サンプル測定し、それらの平均値を求めた。

【0040】実施例1

構成要素[A]としてCNT（多層ナノチューブ：平均単繊維直径=約10 nm、アスペクト比=約100~1000のもの）20重量%と、構成要素[B]としてP

A (ポリアミド樹脂: ナイロン66/6/6 I 共重合樹脂、融点230℃のもの) 80重量%とをコニーダーにて混練し、CNTが20重量%混練されたマスターバッチ1を得る。次いで、充分乾燥した上記マスターバッチ40重量%とPA60重量%とを2軸押出機のメインホッパーから投入し、CNTの絡み合いを極力解消するように押し出し、CNTが8重量%混練された中間ペレットを得る。更に、充分乾燥した上記中間ペレットを、1軸押出機にてその先端に取り付けたクロスヘッドダイ中に十分熔融・混練された状態で押し出しながら、構成要素[C]としてPCF (PAN系炭素繊維: 平均単繊維直径=7 μ m、Lc=1.9nmのフィラメントを約12000本束ねた連続ストランド) を前記クロスヘッドダイ中に供給し、CNTおよびPAを、PCF中に十分含浸させる。ここでクロスヘッドダイとは、そのダイ中で連続した繊維束を開繊させながら熔融樹脂等をその中に含浸させる装置のことをいう。このようにして得られた連続繊維状のPCFを含有するストランドを冷却後、カッターで7mmに切断して、長繊維ペレットを得た。

【0041】実施例2

充分乾燥した実施例1のマスターバッチ1と実施例1で用いた構成要素[B]であるPAとを2軸押出機のメインホッパーから投入し、構成要素[C]としてEGF (E-ガラス繊維: 平均単繊維直径=13 μ m、予めチョップされたチョップドストランド、日本電気硝子製) をサイドホッパーから投入して押し出した。このようにして得られたガットを冷却後、カッターで5mmに切断して、ペレットを得た。

【0042】実施例3

構成要素[B]としてPA80重量%と、構成要素[C]としてOMN (有機化モンモリロナイト: ジメチルベンジルスチアリルアミンで有機化されたもの) 20重量%とを2軸押出機にて混練し、OMNが20重量%混練されたマスターバッチ2を得る。次いで、充分乾燥した実施例1のマスターバッチ1と上記マスターバッチ2とPAとを2軸押出機のメインホッパーから投入し、CNTの絡み合いを極力解消し、OMNがナノオーダー (PAの分子レベル) に分散するように押し出した。このようにして得られたガットを冷却後、カッターで5mmに切断してペレットを得た。

【0043】比較例1

実施例1に用いた構成要素[B]のPAをペレットとしてそのまま用いた。

【0044】比較例2

充分乾燥した実施例1で用いた構成要素[B]であるPAを、1軸押出機にてその先端に取り付けたクロスヘッドダイ中に十分熔融・混練された状態で押し出しながら、実施例1で用いた構成要素[C]であるPCFを連続して前記クロスヘッドダイ中に供給し、PAを、PCF束中に十分含浸させる。ここでクロスヘッドダイとは、そのダイ中で連続した繊維束を開繊させながら熔融樹脂等をその中に含浸させる装置のことをいう。このようにして得られた連続繊維状のPCF束を含有するストランドを冷却後、カッターで7mmに切断して、長繊維ペレットを得た。

【0045】比較例3

実施例1において、CNTの代わりに、VCF (気相成長炭素繊維: 平均単繊維直径=約50nm、アスペクト比=約10~500のもの) を用いた以外は、実施例1と同様に、長繊維ペレットを得た。

【0046】比較例4

充分乾燥した構成要素[B]であるPAを2軸押出機のメインホッパーから投入し、実施例2で用いた構成要素[C]であるEGFをサイドホッパーから投入して押し出した。このようにして得られたガットを冷却後、カッターで5mmに切断して、ペレットを得た。

【0047】実施例1~3、比較例1~4で得られたペレットを80℃にて5時間以上真空中で乾燥させた後、バレル温度260℃、金型温度80℃にて射出成形して成形品を作製し、各試験に供した。評価結果をまとめて表1に示す。表1の結果から明かなように、本発明の構成要素[A]を配合してない比較例2および4に比べて、本発明の構成要素[A]を配合している実施例1および2は、その配合率が極微量であるにも関わらず高い曲げ弾性率を発現し、優れた衝撃強度を発現する成形体を得ることができた。また、本発明に用いる構成要素[A]以外の成分であるVCFを配合してなる比較例3と比べても、本発明の構成要素[A]を用いた実施例1は、より優れた曲げ弾性率と衝撃強度を発現していた。

【0048】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合率 (重量%)	構成要素 [A]	CNT	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—
		VCF	—	—	—	—	—	0.2	—
	構成要素 [B]	PA	79.8	49.8	95.5	100	80.0	79.8	50.0
		PCF	20.0	—	—	—	20.0	20.0	—
	構成要素 [C]	EGF	—	50.0	—	—	—	—	50.0
		OMN	—	—	4.3	—	—	—	—
成形体 特性	曲げ弾性率 (GPa)		13.5	15.4	4.4	2.7	12.3	12.8	14.9
	Izod衝撃強度 (J/m)		171	237	43	31	167	148	219

【0049】表1における各成分は、下記のものである。

- ・CNT (多層ナノチューブ：平均単繊維直径=約10 nm、アスペクト比=約100~1000のもの)
- ・VCF (気相成長炭素繊維：平均単繊維直径=約50 nm、アスペクト比=約10~500のもの)
- ・PA (ポリアミド樹脂：ナイロン66/6/6 I 共重合樹脂、融点230℃のもの)
- ・PCF (PAN系炭素繊維：平均単繊維直径=7 μ m、Lc=1.9 nmのフィラメントを約12000本束ねた連続ストランド)
- ・EGF (E-ガラス繊維：平均単繊維直径=13 μ m、予めチョップされたチョップドストランド、日本電気硝子製)
- ・OMN (有機化モンモリロナイト：ジメチルベンジルステアリルアミンで有機化されたもの)

【0050】

【発明の効果】本発明の各構成要素によれば、優れた力学的特性(特に曲げ弾性率、衝撃強度)と成形性(成形時の流動性、成形の容易さなど)を有し、必要に応じ優れた導電性(特に均一性)とを兼ね備えたカーボン含有樹脂組成物、成形材料を提供することができる。かかる

樹脂組成物、成形材料によれば、低比重で、且つ優れた力学的特性、外観品位、必要に応じ導電性を兼ね備えた成形体が得られるので、特に電気・電子機器用、OA機器用、精密機器用、輸送機器用のハウジング、ケーシング、トレイ、外装部材等の幅広い産業分野に好適な成形体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカーボン含有樹脂組成物における構成要素[A]の分散形態の概念を表す一例の断面図である。

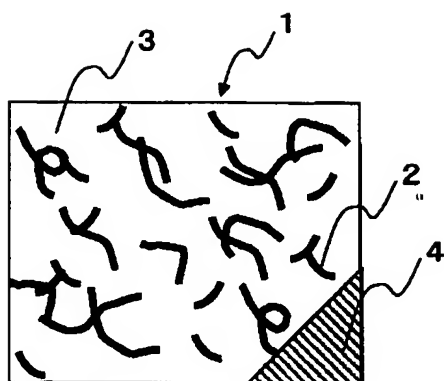
【図2】従来のカーボン含有樹脂組成物における構成要素[A]の分散形態の概念を表す一例の断面図である。

【図3】本発明の実施例1における成形体中の構成要素[A]の分散形態を透過型電子顕微鏡にて観察した写真である。

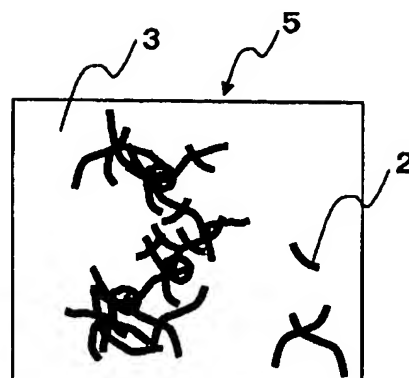
【符号の説明】

- 1：本発明のカーボン含有樹脂組成物
- 2：構成要素[A]
- 3：構成要素[B]
- 4：構成要素[C]
- 5：従来のカーボン含有樹脂組成物

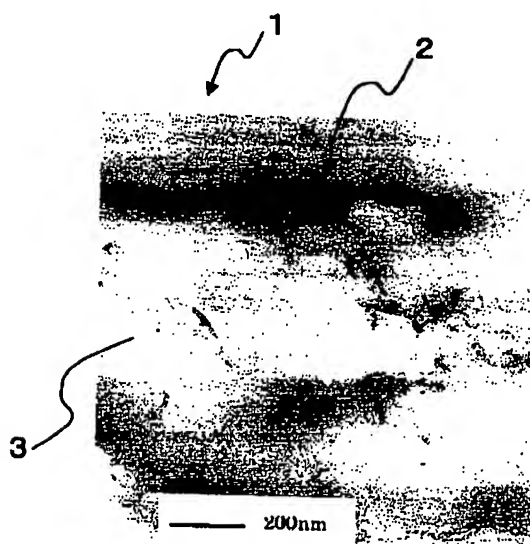
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル (参考)

C 0 8 K 7/00

C 0 8 K 7/00

// B 2 9 K 9:06

B 2 9 K 9:06

23:00

23:00

31:00

31:00

33:00

33:00

55:00

55:00

63:00

63:00

67:00

67:00

69:00

69:00

B 2 9 L 24:00

B 2 9 L 24:00

Fターム(参考) 4F071 AA14 AA22 AA41 AA42 AA43
AA48 AA49 AA50 AA51 AA54
AA55 AA63 AB03 AB28 AB30
AD01 AD06 AE17 AF20Y
BB05
4F206 AE10 JA07 JQ81
4J002 BB001 BB021 BB111 BB161
BC021 BD031 BD151 BG031
BL001 BL011 BN151 CB001
CC031 CD001 CD201 CE001
CF001 CF051 CF061 CF071
CF081 CF161 CF221 CG001
CH001 CH021 CH071 CH081
CH091 CK001 CK011 CL001
CM031 CM041 CN021 CN031
DA016 DA017 DA027 DA037
DE127 DE137 DE237 DG027
DG047 DH047 DJ007 DJ017
DJ037 DJ047 DJ057 DK007
DL007 FA017 FA047 FA056
FA077 FA087 FA097 FB097
FB167 FB267 FD017

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.